

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/47801 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 71/02, 71/04, 69/14

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, PATENTE - MARKEN, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12466

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Oktober 2001 (27.10.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 61 920.7 13. Dezember 2000 (13.12.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HENNIGE, Volker [DE/DE]; In der Miere 63, 46282 Dorsten (DE). HYING, Christian [DE/DE]; Münsterstrasse 32, 46414 Rhede (DE). HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATION-CONDUCTING OR PROTON-CONDUCTING CERAMIC MEMBRANE BASED ON A HYDROXYSILYLIC ACID, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: KATIONEN-/PROTONENLEITENDE KERAMISCHE MEMBRAN AUF BASIS EINER HYDROXYSILYL-SÄURE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIE VERWENDUNG DER MEMBRAN

(57) Abstract: The invention relates to a cation-conducting or proton-conducting ceramic membrane, a method for the production thereof and the use of the same. The inventive membrane represents a novel category of solid proton-conducting membranes, and is based on a porous and flexible ceramic membrane described in patent application PCT/EP98/05939. Said membrane is infiltrated by a proton-conducting substance, and is then dried and consolidated in such away that the end result is an impermeable, cation-conducting or proton-conducting membrane. The proton-conducting substance is a hydroxysilylsulfonic acid or a hydroxysilylphosphonic acid which is integrated into an inorganic network, e.g. SiO₂. The ceramic membrane thus remains flexible and can be used without a problem as a membrane in a fuel cell.

(57) Zusammenfassung: Die erfindungsgemäße Membran stellt eine neue Klasse von festen protonenleitenden Membranen dar. Basis ist eine in der PCT/EP98/05939 beschriebene poröse und flexible Keramik-Membran. Diese wird mit einem protonenleitenden Material infiltriert, dann wird die Membran getrocknet und verfestigt, so dass am Ende eine stoffundurchlässige, kationen-/protonenleitende Membran erhalten wird. Bei dem protonenleitenden Material handelt es sich um eine Hydroxysilylsulfon- oder Hydroxysilylphosphonsäure, die in ein anorganisches Netzwerk, z.B. SiO₂, eingebunden wird. Die Keramikmembran bleibt dabei flexibel und kann problemlos als Membran in einer Brennstoffzelle verwendet werden.

WO 02/47801 A1

Kationen-/protonenleitende keramische Membran auf Basis einer Hydroxysilylsäure,
Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Membran

Die vorliegende Erfindung betrifft eine kationen- bzw. protonenleitende Membran, die eine
5 immobilisierte Hydroxysilylsäure oder deren Salz enthält, ein Verfahren zu deren Herstellung
und deren Verwendung.

Zur Zeit werden im Bereich der Brennstoffzellen für das Einsatzgebiet „automotive“, d.h. für
Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle von unter 200 °C, ausschließlich Polymere oder
10 gefüllte Polymere („composites“) eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten Membrane sind
solche aus Polymeren, wie Nafion[®] (DuPont, fluoriertes Grundgerüst mit einer
Sulfonsäurefunktionalität) bzw. verwandte Systeme. Ein weiteres Beispiel für ein rein
organisches, protonenleitendes Polymer sind die u.a. von Hoechst in EP 0 574 791 B1
beschriebenen sulfonierten Polyetherketone. Alle diese Polymere haben den Nachteil, dass die
15 Protonenleitfähigkeit mit abnehmender Luftfeuchtigkeit stark abnimmt. Deshalb müssen diese
Membranen vor dem Einsatz in der Brennstoffzelle in Wasser gequellt werden. Bei erhöhter
Temperatur, wie es in der Reformat- oder Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)
unvermeidlich ist, sind diese Systeme nicht mehr oder nur noch eingeschränkt einsetzbar, da
es leicht zu einem Austrocknen der Membran kommen kann, mit den genannten Folgen für
20 die Protonenleitfähigkeit.

Ein weiteres Problem, welches bei der Verwendung von Polymermembranen in einer DMFC
auftritt, ist die große Permeabilität der Polymermembranen für Methanol. Aufgrund des
Durchtritts (cross-over) von Methanol durch die Membran auf die Kathodenseite kommt es zu
25 starken Leistungseinbußen der Brennstoffzelle.

Aus allen diesen Gründen ist die Verwendung von organischen Polymermembranen für die
Reformat-Brennstoffzelle oder DMFC nicht optimal und für einen verbreiteten Einsatz von
Brennstoffzellen müssen neue Lösungen gefunden werden.

30

Zwar sind aus der Literatur auch anorganische Protonenleiter bekannt (s. z.B. in „Proton
Conductors“, P. Colomban, Cambridge University Press, 1992), diese zeigen aber meist zu

geringe Leitfähigkeiten (wie z.B. die Zirkoniumphosphate) oder die Leitfähigkeit erreicht erst bei hohen Temperaturen, typischerweise bei Temperaturen von über 500 °C technisch nutzbare Werte, wie z.B. bei den Defektperowskiten. Eine weitere Klasse der rein anorganischen Protonenleiter schließlich, die MHSO_4 -Familie, mit $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, sind
5 zwar gute Protonenleiter, gleichzeitig aber auch leicht in Wasser löslich, so dass sie für Brennstoffzellenanwendungen nicht in Frage kommen, da kathodenseitig als Produkt Wasser entsteht und die Membran damit im Laufe der Zeit zerstört würde.

Ein weiteres Problem bei der Verwendung der hier genannten anorganischen Protonenleiter in
10 der Brennstoffzelle liegt darin, dass diese anorganischen Protonenleiter sich nur schwer oder überhaupt nicht als dünne Membranfolie herstellen lassen. Da der Protonenleiter damit automatisch sehr dick gefertigt werden muss, liegt der Gesamtwiderstand der Zelle, selbst bei hoher spezifischer Leitfähigkeit, immer recht hoch. Hohe Leistungsdichten der Brennstoffzellen wie sie für technische Anwendungen, z.B. im Automobil, unabdingbar sind,
15 lassen sich damit nur schwer erzielen.

In WO99/62620 wurde erstmals die Herstellung eines ionenleitenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes auf Basis einer Keramik und dessen Verwendung beschrieben. Das in WO99/62620 als vorzugsweise einzusetzender Träger beschriebene Stahlgewebe ist für die
20 Anwendung des Verbundwerkstoffes als Membran in Brennstoffzellen allerdings absolut ungeeignet, da beim Betrieb der Brennstoffzelle sehr leicht Kurzschlüsse zwischen den Elektroden entstehen. Für einen Einsatz in einer Brennstoffzelle scheint dieser Verbundwerkstoff außerdem deshalb nicht geeignet zu sein, weil er als stoffdurchlässig bezeichnet wird. Für die Verwendung in einer Brennstoffzelle muss die Membran aber
25 zumindest für die Reaktionsgase, d.h. H_2 , CH_3OH und O_2 , undurchlässig sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Membran mit ionenleitenden Eigenschaften bereitzustellen, die die Vorteile von Membranfolien (hohe Flexibilität, geringe Membrandicke) mit denen mehr oder weniger anorganischer protonenleitender Systeme
30 verbindet und die besonders in Brennstoffzellen verwendbar ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Membran, die als ionenleitendes Material

immobilisierte Hydroxysilylsäuren aufweist, die genannten Eigenschaften, wie hohe Protonenleitfähigkeit, geringe Membrandicke, Flexibilität und darüber hinaus eine hohe thermische Belastbarkeit und eine geringe Durchlässigkeit für Methanol besitzt.

- 5 Die erfindungsgemäße ionenleitende Membran ist wesentlich hydrophiler als die derzeit gebräuchlichen fluorierten, hydrophoben Polymere Membranen. Dadurch kann das kathodenseitig entstehende Wasser leicht zur Anode zurückdiffundieren und beugt so einem Austrocknen der Membran, selbst bei höheren Leistungsdichten und Einsatztemperaturen, vor.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine kationen-/protonenleitende Membran, die als kationen- bzw. protonenleitendes Material immobilisierte Hydroxysilylsäure bzw. deren Salze aufweist. Als Salze werden besonders bevorzugt die Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze eingesetzt.
- 15 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, wobei eine Membran mit einer Hydroxysilylsäure infiltriert und diese auf und in der Membran immobilisiert wird.

- Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer solchen Membran als Katalysator für sauer oder basisch katalysierte Reaktionen, als Membran in
- 20 Brennstoffzellen oder als Membran in der Elektrodialyse, der Membranelektrolyse oder der Elektrolyse.

- Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Brennstoffzelle, die als Elektrolytmembran eine kationen-/protonenleitende Membran gemäß der Erfindung bzw.
- 25 Anspruch 1 aufweist.

- Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich durch eine hohe Kationen-/Protonenleitfähigkeit auch bei geringen Wasserpartialdrücken und hohen Temperaturen aus. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Membranen auch bei Temperaturen über 100 °C,
- 30 bevorzugt von 100 bis 200 °C einsetzbar.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Membrane sind Reformat-Brennstoffzellen

und DMFCs zugänglich, die sich durch hohe Leistungsdichten auch bei geringen Wasserpartialdrücken und hohen Temperaturen auszeichnen.

Die erfindungsgemäße Membran bzw. ein Verfahren zu deren Herstellung und deren
5 Verwendung wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne auf die beschriebenen Ausführungsarten beschränkt zu sein.

Die erfindungsgemäßen kationen-/protonenleitenden Membranen können keramische oder glasartige Membranen sein und sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als kationen- bzw.
10 protonenleitendes Material zumindest eine immobilisierte Säure aus der Gruppe der Hydroxysilylsäuren oder deren Salze aufweisen. Als Salze sind die Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze besonders bevorzugt. Die Membran kann einen Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers aufweisen, der auf dem Träger und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im
15 wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall oder Phosphor mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist. Besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff auf und in dem Träger zumindest ein Oxid der Elemente Zr, Ti, Al oder Si auf.

20 Damit die erfindungsgemäßen Membranen als Elektrolytmembranen in Brennstoffzellen eingesetzt werden können, ist es unverzichtbar, dass der Verbundwerkstoff sowohl im Innern als auch an beiden Oberflächen ionenleitende Schichten aufweist, da ein Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektroden in der sogenannten Membranelektrodeneinheiten MEA (membrane electrode assembly) existieren muss, um den Stromkreis in der Brennstoffzelle zu schließen.
25 Diese Ionenleitung kann von der immobilisierten Hydroxysilylsäure und/oder von den weiteren, im folgenden beschriebenen Materialien übernommen werden.

Der Träger kann daher aus einem elektrisch isolierenden Material, wie z.B. Mineralien, Gläser, Kunststoffe, Keramiken oder Naturstoffen bestehen. Vorzugsweise weist der Träger
30 spezielle Gewebe oder Vliese aus hochtemperatur- und hochsäurefestem Quarz oder Glas auf. Das Glas enthält vorzugsweise zumindest eine Verbindung aus der Gruppe SiO_2 , Al_2O_3 oder MgO . In einer weiteren Variante besteht der Träger aus einem Gewebe oder Vlies aus Al_2O_3 -

ZrO₂-, TiO₂-, Si₃N₄, oder SiC-Keramik. Um den Gesamtwiderstand der Elektrolytmembran gering zu halten, weist dieser Träger bevorzugt eine sehr große Porosität aber auch eine geringe Dicke von kleiner 100 µm, vorzugsweise kleiner 50 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner 20 µm auf.

5

Der durchbrochene Träger kann z.B. in einem ersten Schritt gemäß WO 99/15262 in einen mechanisch und thermisch stabilen, stoffdurchlässigen keramischen Verbundwerkstoff überführt werden, der weder elektrisch leitend noch ionenleitend ist.

- 10 Verbundwerkstoffe gemäß WO 99/15262 weisen z.B. Träger aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Gläsern, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, auf. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder eine mechanische Behandlungsmethode oder eine Kombination
- 15 der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weist die Membran einen Träger auf, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Keramiken, Gläsern, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und
- 20 Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Steinwollfasern, Polyamidfasern, Kokosfasern oder beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die verwobene Fasern aus Glas oder Quarz aufweisen, wobei die Gewebe vorzugsweise aus 11-Tex-Garnen mit 5 – 50 Kett- bzw. Schussfäden und bevorzugt 20 – 28 Kett- und 28 – 36 Schussfäden bestehen. Ganz bevorzugt
- 25 werden 5,5-Tex Garne mit 10 – 50 Kett- bzw. Schussfäden und bevorzugt 20 – 28 Kett- und 28 – 36 Schussfäden verwendet.

- Die Verbundwerkstoffe weisen zumindest eine anorganische Komponente auf und in dem Träger auf. Diese anorganische Komponente kann zumindest eine Verbindung aus zumindest
- 30 einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle

zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe oder
zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen,
wobei diese Verbindungen bevorzugt in einer Korngröße von 0,001 bis 25 µm eingesetzt
werden. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines
5 Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5.
Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al
oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und
zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te,
Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf.
10 Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung
zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl,
Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C,
Si, Ge oder Ga, wie z.B. TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, B₄C, SiC, Fe₃O₄, Si₃N₄, BN, SiP,
Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Perowskite auf.

15 Vorzugsweise liegt vor der Verarbeitung zum Verbundwerkstoff zumindest eine anorganische
Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm und/oder mit
einer Korngröße von 260 bis 10 000 nm vor. In einem speziellen Ausführungsfall liegt im
Verbundwerkstoff zumindest eine anorganische Komponente als dreidimensionales Netzwerk
20 mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu 1 000 m²/g und mit Porenradien von 0,5 – 10 nm
vor. Vorzugsweise handelt es sich dabei um zumindest eine Verbindung aus der Gruppe
Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, P₂O₅.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der eingesetzte Verbundwerkstoff zumindest zwei
25 Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es
vorteilhaft sein, wenn der Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von
zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von
1 : 1 bis 1 : 10 000, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 100 betragen. Das Mengenverhältnis der
Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 : 1 bis 1 : 0,01
30 betragen.

Die Hydroxysilylsäure kann direkt oder in Form eines Vorläufers d.h. eines Derivates (z. B.

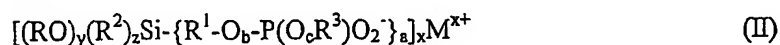
Alkoholat) eingesetzt werden.

Verwendbare Hydroxysilylsäuren, deren Salze oder deren Vorläufer, wie z.B. Alkoholate, sind siliziumorganische Verbindungen nach den allgemeinen Formeln

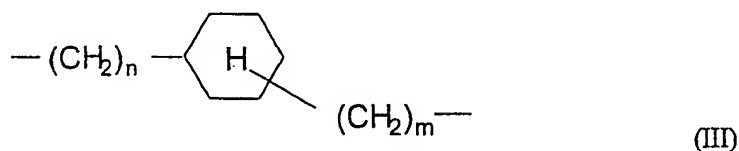
5



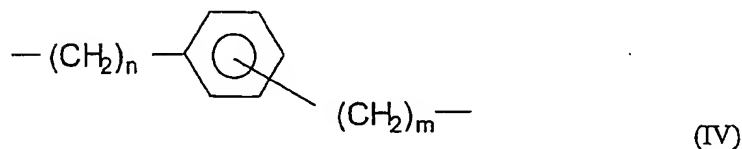
oder



- 10 in der R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der allgemeinen Formeln



oder



15

angibt, in der n bzw. m eine Zahl von 0 bis 6 ist,

in der M ein H^+ , ein NH_4^+ oder ein Metallkation mit einer Wertigkeit von x gleich 1 bis 4 angibt, in der y = 1 bis 3, z = 0 bis 2 und a = 1 bis 3 sind, mit der Maßgabe, dass $y + z = 4 - a$ ist,

20

in der b und c = 0 oder 1 sind,

in der R und R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylreste oder H bezeichnen und

in der R^3 gleich M oder ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylrest ist.

Bevorzugte Hydroxysilylsäuren bzw. deren Vorläufer (Derivate) sind Trihydroxysilylpropyl-

- 25 sulfonsäure, Trihydroxysilylpropylmethylphosphonsäure, oder Dihydroxysilylpropylsulfon-
disäure oder deren Salze.

Die vorhandenen oder durch Hydrolyse erzeugten Hydroxygruppen dienen dabei der Anbindung der Silylsäuren an den anorganischen Verbundwerkstoff. Durch diese Anbindung wird die Säure bzw. deren Salz immobilisiert, d.h. unlöslich gemacht. Durch geeignete Wahl der Tri- (Netzwerkbildner), Di- (Kettenbildner) und Monohydroxysilylsäure (Kettenendglied)
5 sowie durch Beifügen weiterer Solbildner lässt sich die Struktur des aufzubauenden ionenleitenden Materials exakt einstellen. Geeignete Solbildner sind z.B. die hydrolysierten Vorläufer von SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 oder ZrO_2 .

Aus EP 0 771 589, EP 0 765 897 und EP 0 582 879 sind Trihydroxysilylsäuren bekannt. In diesen Veröffentlichungen wurde die Herstellung geformter Säurekatalysatoren auf der Basis
10 von Trihydroxysilylpropylsulfonsäure und Trihydroxysilylpropylmercaptan beschrieben.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Membran zumindest eine weitere ionenleitende Verbindung aus der Gruppe der Iso- oder Heteropolysäuren, Zeolithe,
15 Mordenite, Aluminosilikate, β -Aluminiumoxide, Zirkonium-, Titan-, oder Cerphosphate, -phosphonate oder -sulfoarylphosphonate, Antimonsäuren, Phosphoroxide, Schwefelsäure, Perchlorsäure oder deren Salze aufweist. In einer besonders bevorzugten Variante enthält die Membran auch nanoskalige Pulver aus der Reihe SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 oder TiO_2 .

20 Die erfindungsgemäße Membran ist bei einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $300\text{ }^\circ\text{C}$, vorzugsweise von -10 bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ kationen- bzw. protonenleitend. Bei der Verwendung eines flexiblen Verbundwerkstoffes bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Membran, ist auch die erfindungsgemäße Membran flexibel und kann in Abhängigkeit vom verwendeten Verbundwerkstoff bis auf einen kleinsten Radius von 25 mm, bevorzugt 10 mm, ganz
25 besonders bevorzugt 5 mm gebogen werden.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird die Membran mit einer Lösung oder Suspension, die neben der Hydroxysilylsäure, deren Salze oder Vorläufer noch zumindest ein weiteres protonen- oder kationenleitendes Material enthält, infiltriert.

30

Außerdem kann der Verbundwerkstoff mit einer Lösung, einem Sol oder einer Suspension infiltriert werden, die neben der Hydroxysilylsäure, deren Salze oder Vorläufer noch

zumindest ein weiteres Material auf der Basis einer hydrolysierten oder hydrolysierbaren Verbindung eines Metalls oder Halbmetalls enthält, das zu einer Immobilisierung der Hydroxysilylsäure beiträgt.

- 5 Ebenfalls abhängig vom eingesetzten Verbundwerkstoff weist die Membran eine Dicke von weniger als 200 µm, vorzugsweise weniger als 100 µm und ganz besonders bevorzugt weniger als 50 bzw. 20 µm auf.

Die Herstellung von mechanisch und thermisch stabilen, jedoch stoffdurchlässigen
10 keramischen Verbundwerkstoffen wird z.B. in WO 99/15262 ausführlich beschrieben. Im Gegensatz zu den dort beschriebenen Verbundwerkstoffen eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren allerdings nur solche Verbundwerkstoffe, die nicht elektrisch leitend sind.

- 15 Zur Immobilisierung der Hydroxysilylsäure in und auf der Membran wird diese zumindest mit der Hydroxysilylsäure ggf. in wässriger oder alkoholischer Lösung infiltriert bzw. behandelt. Es können zusätzlich auch die bereits genannten ionenleitenden Verbindungen mit eingebracht werden. Diese können in gelöster Form oder suspendiert in der für die Beschichtung verwendeten Lösung vorliegen.

20 In jedem Fall muss zumindest die Hydroxysilylsäure in und auf einer Membran immobilisiert werden. Dies kann nach dem Verfahren der Erfindung thermisch erfolgen, wobei die mit Hydroxysilylsäure infiltrierte Membran zunächst bei einer Temperatur von 0 bis 50 °C behandelt und die Hydroxysilylsäure anschließend bei einer Temperatur von 20 bis 250 °C
25 immobilisiert wird.

Die Immobilisierung der Hydroxysilylsäure – ggf. mit den weiteren ionenleitenden Verbindungen – verläuft häufig unter Sol- und anschließender Gelbildung. Die Infiltration kann daher nicht nur mit einer Lösung, sondern auch mit einem Sol erfolgen.

30 Der poröse Verbundwerkstoff kann auch mit einem Sol, welches neben der Hydroxysilylsäure als Sol-Bildner zusätzlich zumindest eine hydrolysierte Verbindung aus der Gruppe der

Metallnitrate, Metallchloride, Metallcarbonate, Metallalkoholate oder Halbmetallalkoholate aufweisen kann, infiltriert werden. Besonders bevorzugt wird als Sol-Bildner zumindest eine hydrolysierte Verbindung, ausgewählt aus den Alkoholaten, Acetylacetonaten, Nitraten, oder Chloriden der Elemente Ti, Zr, Al, Si, eingesetzt.

5

Die Sole können durch Hydrolysieren zumindest einer der vorgenannten hydrolysierbaren Verbindungen, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten werden, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z.B. Wasser, Alkohol, eine Base oder eine Säure, als Feststoff, Eis oder
10 als Gas oder Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol, eine Base oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben.

15

Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe der zu hydrolysierenden Verbindung, durchzuführen.

20 Die hydrolysierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %-igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden.

25

Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, sondern auch handelsübliche Sole, wie z.B. Titan- oder Zirkonnitratsol, Zirkonacetatsol oder Silicasol.

30 Es kann vorteilhaft sein, wenn entweder anstelle des Sol-Bildners oder zusätzlich zu diesem zumindest eine feste anorganische, vorzugsweise protonenleitende Komponente in dem die Hydroxysilylsäure enthaltenden Sol suspendiert wird. Vorzugsweise wird eine anorganische

Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine
5 anorganische protonenleitende Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Iso- oder Heteropolysäuren, wie z.B. 12-Wolframphosphorsäure (WPA), Siliziumwolframsäure, Zirkonium-, Titan- oder Cerphosphate, -phosphonate oder -sulfoarylphosphonate, Antimonsäuren, Phosphoroxide, Aerosil (SiO_2), nanoskalige Al_2O_3 -, TiO_2 - oder ZrO_2 -Pulver, Zeolithe, Mordenite, Alumosilikate, β -Aluminiumoxide, in dem Sol suspendiert.

10

Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des porösen keramischen Verbundwerkstoffes, lässt sich die Rissfreiheit in der erfindungsgemäßen Membran optimieren.

15 In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Sol zusätzlich eine flüssige starke Säure, wie Schwefelsäure oder Perchlorsäure, die durch Einbindung in das anorganische Netzwerk ebenfalls immobilisiert werden kann.

Das Infiltrieren des Sols in und auf der Membran kann z.B. durch Aufdrücken, Aufpressen,
20 Einpressen, Aufrollen, Aufwalzen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen, Aufsprühen oder Aufgießen des Sols auf die Membran bzw. den Verbundwerkstoff erfolgen. Es ist aber auch möglich, den Verbundwerkstoff bzw. die Membran durch Tauchen oder Vakuuminfiltration mit dem Sol zu infiltrieren.

25 Das in den Verbundwerkstoff infiltrierte Sol wird auf die genannten Temperaturen erwärmt und dabei geliert. Dieser Vorgang kann 0,1 bis 72 Stunden dauern. Vorzugsweise wird das Sol innerhalb von 0,1 bis 0,5 Stunden im Verbundwerkstoff geliert. Das entstandene Gel wird anschließend bei einer Temperatur von 20 bis 250 °C, vorzugsweise von 150 bis 200 °C immobilisiert, d.h. verfestigt und im Extremfall wasserunlöslich gemacht.

30

Die erfindungsgemäße protonen-/kationenleitende Membran kann in großem Umfang in der Technik eingesetzt und für die verschiedensten Anwendungen genutzt werden. Hier sind vor

allen die Anwendungen in der Elektrodialyse als Kationentauschermembranen aber auch die Anwendung als Membran/Diaphragma in Elektrolyse- oder Membranelektrolysezellen zu nennen.

- 5 Weitere Anwendungsfelder liegen im Bereich der Energiegewinnung mit Brennstoffzellen. Die erfindungsgemäße Membran kann als Elektrolytmembran in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden. Solche Brennstoffzellen können bei einer höheren Temperatur als Brennstoffzellen, die eine Elektrolytmembran auf Basis einer Polymermembran aufweisen, betrieben werden. Damit können als Brennstoffe beispielsweise Alkohole oder
- 10 Kohlenwasserstoffe verwendet werden (direkt oder indirekt über einen Reformierungsschritt). Eine Vergiftung der anodenseitigen katalytisch wirksamen Elektrode durch CO tritt bei diesen erhöhten Temperaturen ($> 120^{\circ}\text{C}$) nicht auf.

- Es gibt aber auch eine ganze Reihe von elektrochemischen oder katalysierten Reaktionen die
- 15 an ionenleitenden Werkstoffen ablaufen, bzw. von diesen katalysiert werden. Die erfindungsgemäße Membran ist deshalb auch als Katalysator für sauer oder basisch katalysierte Reaktionen geeignet.

- Die erfindungsgemäße protonen-/kationenleitende Membran und das Verfahren zu deren
- 20 Herstellung wird an Hand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1 Nicht ionenleitender Verbundwerkstoff

- 120 g Zirkontetraisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren
- 25 bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %ige Salzsäure wird bis zum Klarwerden der Phase gerührt und 280 g α -Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt.

- Anschließend wird diese Suspension in dünner Schicht auf ein Glasgewebe (11-Tex-Garn
- 30 mit 28 Kett- und 32 Schußfäden) aufgebracht und bei 550°C innerhalb von 5 Sekunden verfestigt.

Beispiel 2 Herstellung einer protonenleitenden Membran

10 ml wasserfreie Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, 30 ml Ethanol sowie 5 ml Wasser werden durch Rühren gemischt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 40 ml TEOS (Tetraethylorthosilikat) zugetropft. Um eine gewisse Kondensation zu erzielen, wird dieses Sol für 24 h in einem abgeschlossenen Gefäß gerührt. Der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 wird für 15 Minuten in dieses Sol getaucht. Anschließend lässt man das Sol in der getränkten Membran für 60 min an Luft gelieren und trocknen.

Die mit dem Gel gefüllte Membran wird bei einer Temperatur von 200 °C für 60 min getrocknet, so dass das Gel verfestigt und wasserunlöslich gemacht wurde. Auf diese Weise wird eine dichte Membran erhalten, die eine Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und normaler Umgebungsluft von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm aufweist.

Beispiel 3: Herstellung einer protonenleitenden Membran

In 50 ml des Sols aus Beispiels 2 werden 25 g Wolframphosphorsäure gelöst. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 für 15 min getaucht. Dann wird weiter wie bei Beispiel 2 verfahren.

Beispiel 4: Herstellung einer protonenleitenden Membran

100 ml Titanisopropylat werden unter kräftigem Rühren in 1200 ml Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wird 1 h gealtert und dann mit 8,5 ml konz. HNO_3 versetzt und in der Siedehitze für 24 h peptisiert. In 25 ml dieses Sols werden 50 g Wolframphosphorsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man weitere 25 ml Trihydroxysilylpropylsulfonsäure und rührt 1 h weiter bei Raumtemperatur. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 für 15 min getaucht. Dann wird weiter wie bei Beispiel 2 verfahren.

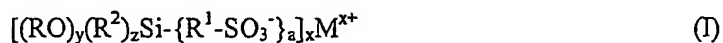
Beispiel 5: Herstellung einer protonenleitenden Membran

In wenig Wasser gelöstes Trihydroxysilylmethylphosphonsäure wird mit Ethanol verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man die gleiche Menge TEOS und rührt kurz weiter. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 für 15 min getaucht. Dann wird weiter wie bei Beispiel 2 verfahren.

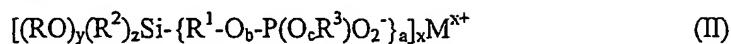
Patentansprüche:

1. Kationen-/protonenleitende Membran
dadurch gekennzeichnet,
5 dass sie als kationen- bzw. protonenleitendes Material zumindest eine immobilisierte Hydroxysilylsäure bzw. deren Salz aufweist.
2. Membran nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass es sich um eine keramische oder glasartige Membran handelt.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Membran einen Verbundwerkstoff auf Basis eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf dem Träger und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall, einem Mischmetall oder Phosphor mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe, aufweist.
- 20 4. Membran nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger ein Gewebe oder Vlies aus Fasern eines oder mehrerer Materialien aus der Gruppe der Gläser, Keramiken, Naturstoffe, Kunststoffe oder Mineralien aufweist.
- 25 5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran bei einer Temperatur von -40 °C bis 300 °C kationen- bzw. protonenleitend ist.
- 30 6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

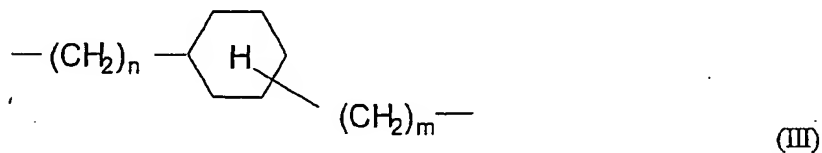
dass als Hydroxysilylsäure oder deren Vorläufer eine siliziumorganische Verbindung der allgemeinen Formeln



5 oder

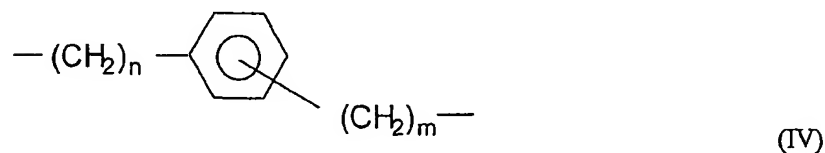


in der R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der allgemeinen Formeln



10

oder



angibt,

in der $n, m = 0$ bis 6 ist,

15 in der M ein H^+ , ein NH_4^+ oder ein Metallkation mit einer Wertigkeit von x gleich 1 bis 4 angibt,

in der $y = 1$ bis 3, $z = 0$ bis 2 und $a = 1$ bis 3 bedeuten, mit der Maßgabe, dass $y + z = 4 - a$ ist,

in der $b, c = 0$ oder 1 sind,

20 in der R, R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylreste oder H bezeichnen

und

in der R^3 gleich M oder ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylrest ist, eingesetzt wird.

25 7. Membran nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass als Hydroxysilylsäure Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, Trihydroxysilylpropylmethylphosphonsäure, oder Dihydroxysilylpropylsulfondisäure oder deren Salze eingesetzt werden.

5 8. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Hydroxysilylsäure mit einer hydrolysierten Verbindung des Phosphors oder einer hydrolysierten Verbindung aus der Gruppe der Nitrate, Oxynitrate, -chloride, -oxychloride,

10 -carbonate, -alkoholate, -acetate, -acetylacetonate der Metalle oder Halbmetalle immobilisiert wird.

9. Membran nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,

15 dass die Hydroxysilylsäure mit einer hydrolysierten Verbindung, erhalten aus Titanpropylat oder -ethylat, Tetraethyl- oder Tetramethylorthosilikat (TMOS, TEOS), Zirkoniumnitrat,
-oxynitrat, -propylat, -acetat oder -acetylacetonat oder Phosphorsäuremethylester, immobilisiert wird.

20

10. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Membran zumindest eine weitere ionenleitende Verbindung aus der Gruppe der nanoskaligen Al_2O_3 -, ZrO_2 -, TiO_2 - oder SiO_2 -Pulver, Iso- oder Heteropolysäuren, Zeolithe, Mordenite, Alumosilikate, β -Aluminiumoxide, Zirkonium-, Titan-, oder Cerphosphate,

25

-phosphonate oder -sulfoarylphosphonate, Antimonsäuren, Phosphoroxide, Schwefelsäure, Perchlorsäure oder deren Salze aufweist.

30 11. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Membran flexibel ist.

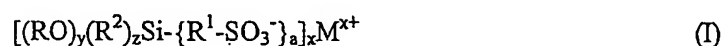
12. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran bis auf einen kleinsten Radius von 25 mm biegebar ist.
- 5 13. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran eine Dicke von weniger als 200 μm aufweist.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung von kationen-/protonenleitenden Membranen
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran mit einer Hydroxysilylsäure, deren Salz oder deren Vorläufer infiltriert
und diese auf und in der Membran immobilisiert wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich um eine keramische oder glasartige Membran handelt.
- 20 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran einen Verbundwerkstoff auf Basis eines durchbrochenen und
stoffdurchlässigen Trägers, der auf dem Träger und im Inneren des Trägers zumindest
eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung
aus einem Metall, einem Halbmetall, einem Mischmetall oder Phosphor mit zumindest
einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe, aufweist.
- 25 17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger ein Gewebe oder Vlies aus Fasern eines oder mehrerer Materialien aus
der Gruppe der Gläser, Keramiken, Naturstoffe, Kunststoffe oder Mineralien aufweist.
- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Membran bei einer Temperatur von -40 °C bis 300 °C kationen- bzw. protonenleitend ist.

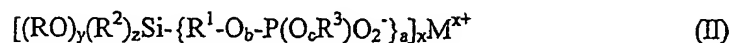
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18,

5 dadurch gekennzeichnet,

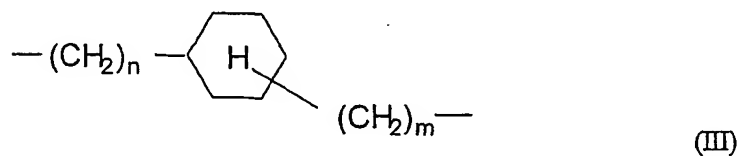
dass als Hydroxysilylsäure oder deren Vorläufer eine siliziumorganische Verbindung der allgemeinen Formel



10 oder

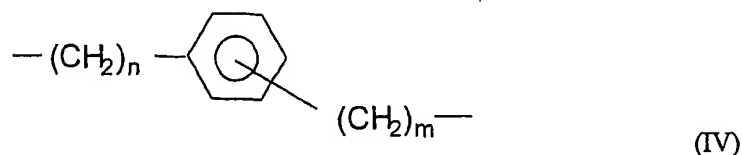


in der R^1 eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der allgemeinen Formeln



15

oder



angibt,

in der $n, m = 0$ bis 6 ist,

20 in der M ein H^+ , ein NH_4^+ oder ein Metallkation mit einer Wertigkeit von x gleich 1 bis 4 angibt,

in der $y = 1$ bis 3, $z = 0$ bis 2 und $a = 1$ bis 3 darstellen, mit der Maßgabe, dass $y + z = 4 - a$ ist,

in der $b, c = 0$ oder 1 sind,

25 in der R, R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylreste oder H bezeichnen

und

in der R^3 gleich M oder ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylrest ist, eingesetzt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass als Hydroxysilylsäure Trihydroxysilylpropylsulfonsäure,
Trihydroxysilylpropylmethylphosphonsäure, oder Dihydroxysilylpropylsulfondisäure oder
deren Salze eingesetzt werden.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroxysilylsäure mit einer hydrolysierten Verbindung des Phosphors oder einer
hydrolysierten Verbindung aus der Gruppe der Nitrate, Oxynitrate, -chloride, -
15 -carbonate, -alkoholate, -acetate, -acetylacetonate der Metalle oder Halbmetalle
immobilisiert wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Hydroxysilylsäure mit einer hydrolysierten Verbindung, erhalten aus
Titanpropylat oder -ethylat, Tetraethyl- oder Tetramethylorthosilikat (TMOS, TEOS),
Zirkoniumnitrat,
-oxynitrat, -propylat, -acetat oder -acetylacetonat oder Phosphorsäuremethylester,
immobilisiert wird.
- 25 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran mit einer Lösung, einem Sol oder einer Suspension infiltriert wird, die
neben der Hydroxysilylsäure, deren Salze oder Vorläufer noch zumindest ein weiteres
30 Material auf der Basis einer hydrolysierten oder hydrolysierbaren Verbindung eines
Metalls oder Halbmetalls enthält, das zu einer Immobilisierung der Hydroxysilylsäure
beiträgt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran mit einer Lösung oder Suspension, die neben der Hydroxysilylsäure,
deren Salze oder Vorläufer noch zumindest ein weiteres protonen- oder kationenleitendes
5 Material enthält, infiltriert wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran neben der immobilisierten Hydroxysilylsäure zumindest eine weitere
10 ionenleitende Verbindung aus der Gruppe der nanoskaligen Al_2O_3 -, ZrO_2 -, TiO_2 - oder
 SiO_2 -Pulver, Iso- oder Heteropolysäuren, Zeolithe, Mordenite, Alumosilikate, β -
Aluminiumoxide, Zirkonium-, Titan-, oder Cerphosphate, -phosphonate oder
-sulfoarylphosphonate, Antimonsäuren, Phosphoroxide, Schwefelsäure, Perchlorsäure
oder deren Salze aufweist.
- 15 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran flexibel ist.
- 20 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran bis auf einen kleinsten Radius von 25 mm biegebar ist.
28. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 27,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran eine Dicke von weniger als 200 μm aufweist.
29. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die mit Hydroxysilylsäure infiltrierte Membran zunächst bei einer Temperatur von 0
bis 50 °C behandelt und die Hydroxysilylsäure anschließend bei einer Temperatur von 20
bis 250 °C immobilisiert wird.

30. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 als Katalysator für sauer oder basisch katalysierte Reaktionen.
31. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 als
5 Membran in Brennstoffzellen.
32. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 als Membran in der Elektrodialyse, der Membranelektrolyse oder der Elektrolyse.
- 10 33. Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet,
dass sie als Elektrolytmembran eine kationen-/protonenleitende Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D71/02 B01D71/04 B01D69/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 45447 A (CALIFORNIA INSTITUTE FOR TECHNOLOGY) 3 August 2000 (2000-08-03) page 6, line 19 -page 8, line 5 claims 1,3,6,43,58,78,80,93; example 4; tables 1,2	1-5,10, 14-18, 25,30-33
A	WO 99 62620 A (CREAVIS) 9 December 1999 (1999-12-09) cited in the application the whole document	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

g document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2002

Date of mailing of the international search report

21/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethé, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12466

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0045447	A	03-08-2000	AU 4795200 A	18-08-2000
			EP 1171384 A2	16-01-2002
			WO 0045447 A2	03-08-2000
WO 9962620	A	09-12-1999	DE 19824666 A1	09-12-1999
			WO 9962620 A1	09-12-1999
			WO 9962624 A1	09-12-1999
			WO 9915260 A1	01-04-1999
			WO 9915272 A1	01-04-1999
			WO 9915262 A1	01-04-1999
			WO 9915257 A1	01-04-1999
			EP 0951355 A1	27-10-1999
			EP 0959981 A1	01-12-1999
			EP 0939669 A1	08-09-1999
			EP 0946270 A1	06-10-1999
			EP 1017476 A1	12-07-2000
			EP 1007193 A1	14-06-2000
			NO 992432 A	12-07-1999
			NO 992433 A	12-07-1999
			NO 992434 A	12-07-1999
			NO 992435 A	12-07-1999
			NO 20000437 A	03-04-2000
			NO 20000438 A	03-04-2000
			PL 338474 A1	06-11-2000
			PL 338562 A1	06-11-2000
			US 6309545 B1	30-10-2001
			US 6299778 B1	09-10-2001
			US 6340379 B1	22-01-2002
			US 6299668 B1	09-10-2001
			US 2002023874 A1	28-02-2002
			US 2002023419 A1	28-02-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12466

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D71/02 B01D71/04 B01D69/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 45447 A (CALIFORNIA INSTITUTE FOR TECHNOLOGY) 3. August 2000 (2000-08-03) Seite 6, Zeile 19 -Seite 8, Zeile 5 Ansprüche 1,3,6,43,58,78,80,93; Beispiel 4; Tabellen 1,2	1-5,10, 14-18, 25,30-33
A	WO 99 62620 A (CREAVIS) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-33

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0045447 A	03-08-2000	AU 4795200 A- EP 1171384 A2 WO 0045447 A2	18-08-2000 16-01-2002 03-08-2000
WO 9962620 A	09-12-1999	DE 19824666 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A NO 20000437 A NO 20000438 A PL 338474 A1 PL 338562 A1 US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1	09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-2000 14-06-2000 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 03-04-2000 03-04-2000 06-11-2000 06-11-2000 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 28-02-2002 28-02-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)